

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-148850

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 2 F 1/15

5 0 5

G 0 2 F 1/15

5 0 5

C 0 9 K 9/00

C 0 9 K 9/00

A

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

E

14/34

14/34

M

審査請求 有 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-320997

(22)出願日 平成8年(1996)11月15日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年5月22日
日本MRS発行の「日本MRSシンポジウム Q (クロ
モジェニック材料) 講演予稿集」に発表

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 吉村 和記

愛知県一宮市音羽3丁目2番28-1001

(72)発明者 三木 健

愛知県名古屋市北区中丸町1-1 中丸住
宅2-1410

(72)発明者 種村 栄

愛知県名古屋市守山区小幡常盤5-32

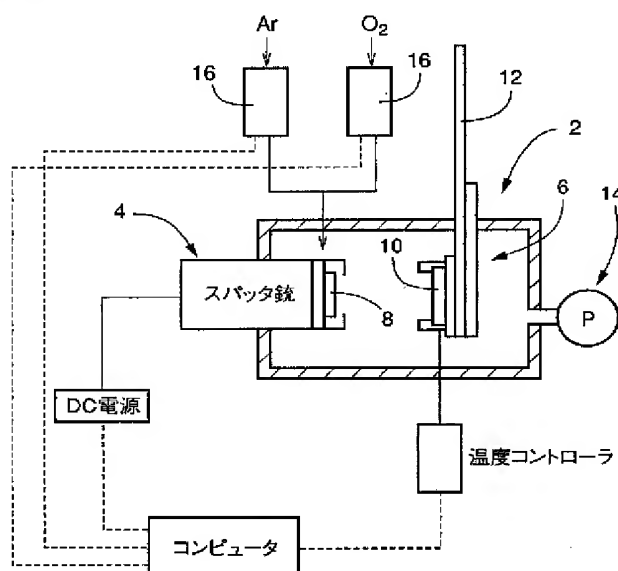
(74)指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 反応性DCマグネトロンスパッタリング法を用いて、着色時と消色時で大きな透過率変化を示し、且つ高い着色効率を有する酸化チタンエレクトロクロミック薄膜乃至は材料を、有利に製造し得る手法を提供すること。

【解決手段】 金属チタンをターゲット8として、反応性DCマグネトロンスパッタリング法にて、アモルファス構造の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜を、基板10上に成膜するに際して、スパッタリング室2内へのアルゴンガスの流量を120~230sccmとして、スパッタリングを行なうようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属チタンをターゲットとして、反応性DCマグネトロンスパッタリング法にてアモルファス構造の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜を成膜するに際して、スパッタリング系内へのアルゴンガスの流量を120～230sccmとして、前記スパッタリングを行なうことを特徴とする酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の製造方法。

【請求項2】 酸素ガスが、前記スパッタリング系内に5～20sccmの割合にて導入される請求項1記載の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記スパッタリング系内の全圧が、4～11Paである請求項1又は請求項2記載の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の製造方法。

【請求項4】 透明導電膜が形成された透明な基板を用い、該基板の透明導電膜上に、前記請求項1乃至3の何れかに記載の方法に従ってアモルファス構造の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜を形成したことを特徴とする酸化チタンエレクトロクロミック材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、酸化チタンエレクトロクロミック薄膜乃至は材料の有効な製造方法に係り、その産業上の利用分野とするところは、建物や乗物における太陽エネルギーの透過率制御のための窓材料技術に関するものであり、更に詳しくは、ブラインドやカーテン無しで、入射する太陽光を自動的にコントロールすることの出来る、酸化チタン系のエレクトロクロミック薄膜乃至は材料を製造する方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】外部からの物理刺激により、可逆的に色（光の透過率）の変わる現象をクロミズムと言い、その中でも、電圧印加或いは電流を通じるにより物質に生じる可逆的な色や光透過度の変化をエレクトロクロミズム（electrochromism）と呼んでいる。歴史的には、1969年に、デブ（Deb）が、遷移金属酸化物であるWO₃のアモルファス薄膜がエレクトロクロミック現象を示すことを発見し、よく知られるようになった。

【0003】そして、そのようなエレクトロクロミック現象を示すエレクトロクロミック材料を用いた実用化素子の応用としては、大きく、表示素子と調光素子とに分けられるが、特に近年注目を集めているのが、調光素子としての応用である。この調光素子とは、建物や乗物等の窓材に用いて、外部からの光及び熱の出入りを自由にコントロールすることが出来るような素子である。このようなエレクトロクロミック素子を窓材として用いれば、建物の冷暖房負荷及び照明負荷を出来るだけ抑制するように、窓の透過率をコントロールすることが出来、所謂ブラインドやカーテンの要らないインテリジェントな窓が実現出来ることとなる。

【0004】ところで、かかるエレクトロクロミズムを示す材料は、無機系の材料から有機系の材料まで、広い範囲に亘っているが、現在までのところ、実用化が最も早いと期待されている材料は、酸化タングステン（WO₃）をクロミック材料として用いたものであって、既に、プロトタイプの製品が開発されている。一方、酸化チタンは、機械的及び化学的耐性が高いことに加えて、高屈折率、高い透明度を有する物質として、光学の分野では、種々の作製手法が検討され、また、その特性についての研究が盛んに行なわれている。従って、このような酸化チタンを用いれば、その優れた光学的特性とエレクトロクロミック特性を組み合わせた新しい光学素子の開発が期待されるのである。

【0005】また、エレクトロクロミック特性としては、着色時と消色時で、どの程度の透過率変化を示すかということと、どの程度効率良く透過率が変化するかという目安になる着色効率が重要である。そして、前者の透過率の変化については、透過スペクトルに人間の目の感度を掛けて積分した可視光透過率という量が使われることが多い。

【0006】しかしながら、前述の如き特性の期待される酸化チタン膜の作製に関して、これまで、スパッタリング法を初め、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法を用いた幾つかの報告が為されてはいるものの、そこで得られた膜のエレクトロクロミック特性は、何れも、ゾル・ゲル法等の他の方法で得られたものに比べて、劣るものであった。例えば、電子ビーム蒸着法によって作製された酸化チタン膜では、着色時と消色時の透過率は、それぞれ、63%と75%であって、その変化量は小さく、また着色効率は5cm²/Cとなり、酸化タングステン（WO₃）の着色効率は60cm²/Cと比べて、1桁以上も小さなものであったのである〔T. Seike and J. Nagai : Solar Energy Materials, Vol.22 (1991), p.107〕。

【0007】

【解決課題】本発明者らは、このような状況の中で、反応性スパッタリング法による酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の諸物性の成膜条件依存性について詳しく調べた結果、ある特定の条件下において成長を行なえば、従来から報告されているよりも約3倍程度大きな透過率変化を示し、しかも従来報告されているよりも約6倍程度大きな着色効率を有する酸化チタン薄膜が形成され得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0008】ここにおいて、本発明の課題とするところは、反応性DCマグネトロンスパッタリング法を用いて、着色時と消色時で大きな透過率変化を示し、しかも高い着色効率を有する酸化チタンエレクトロクロミック薄膜乃至は材料を、有利に製造し得る手法を提供することにある。

【0009】

【解決手段】そして、本発明は、上述の如き課題を解決するために、金属チタンをターゲットとして、反応性DCマグネトロンスパッタリング法にてアモルファス構造の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜を成膜するに際して、スパッタリング系内へのアルゴンガスの流量を120～230 sccmとして、前記スパッタリングを行なうことを特徴とする酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の製造方法を、その要旨とするものである。

【0010】なお、このような本発明に従う酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の製造方法において、ターゲット材たる金属チタンから叩き出された原子と結合して、金属酸化物たる酸化チタン薄膜を形成するために、酸素ガスが、スパッタリング系内に5～20 sccmの割合にて導入せしめられることが望ましく、またスパッタリングに際しては、スパッタリング系内の全圧が、4～11 Paとなるように調節されるのである。

【0011】また、本発明は、上述の如き反応性DCマグネトロンスパッタリング法によって作製される酸化チタン薄膜を備えた優れたエレクトロクロミック特性を示す材料を得るべく、透明導電膜が形成された透明な基板を用い、該基板の透明導電膜上に、請求項1乃至3の何れかに記載の方法に従ってアモルファス構造の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜を形成したことを特徴とする酸化チタンエレクトロクロミック材料の製造方法をも、その要旨とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】ところで、酸化物薄膜を作製するためのスパッタリング法には、化合物ターゲットを用いたスパッタリング法と、金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法が知られているが、ターゲットのコスト等の点からして、後者の反応性スパッタリング法が有利であり、また、電圧の印加方式にも、RF（高周波）スパッタリング法とDC（直流）スパッタリング法があるが、電源コスト等の点から、後者のDCスパッタリング法が有利である。このため、本発明にあっては、酸化チタン薄膜の作製に際して、反応性DCマグネトロンスパッタリング法を用いることとしたのである。

【0013】そして、本発明者らは、種々の成長条件（スパッタリング条件）で成長させて得られる酸化チタン膜について、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）をプロピレンカーボネイトで1Nに希釈したものを電解液としたサイクリック・ボルタンメトリーを行なって、そのエレクトロクロミック特性を評価した結果、得られた酸化チタン膜のエレクトロクロミック特性は、成長（成膜）中において、スパッタリング系内に導入されるアルゴンガスの流量（従って、全ガス圧力）に大きく依存し、その流量が大なる（高い圧力）下において、成長（成膜）を行なった酸化チタン膜程、良好なクロミック特性を示すことが明らかとなったのである。

【0014】すなわち、通常の反応性スパッタリング法

にて一般に採用されるアルゴンガスの流量（毎秒）は、50～100 sccm（standard cubic centimeter の略）程度であるのであるが、本発明にあっては、そのような毎秒当たりのアルゴンガスの流量を120～230 sccm、好ましくは150～200 sccmと、上昇せしめて、高い圧力にてスパッタリングを行なうようにしたものであり、これによって、良好なクロミック特性を有するアモルファス構造の酸化チタン薄膜を実現し得たのである。なお、このスパッタリング系内に導入されるアルゴンガスの流量が低くなり過ぎると、従来と同様に、エレクトロクロミック特性の不十分な酸化チタン膜となるのであり、またその流量が高くなり過ぎても、スパッタ銃以外の部分でも放電が起こるようになって、そのような条件下で成膜された酸化チタン膜は、良好なクロミック特性を示さないのである。

【0015】そして、このような高い流量の下でのアルゴンガスの導入により、スパッタリング系内の全圧（全ガス圧力）は、4～11 Pa、好ましくは5～8 Paに調節されることとなるのである。

【0016】勿論、本発明において、反応性DCマグネトロンスパッタリング法を行なうために、スパッタリング系内では、金属チタン（ターゲット）を酸化して、アモルファス構造の酸化チタンを生成せしめるために、酸素ガスが、かかるスパッタリング系内に導入されることとなるが、そのような酸素ガスの導入量（毎秒）は、5～20 sccm程度で充分であり、その割合は、アルゴンガスの導入量に比べて、極めて少ないものであるところから、スパッタリング系内の全圧に実質的な影響をもたらすものではなく、また成膜される酸化チタン膜のエレクトロクロミック特性に悪影響をもたらすものでもないのである。勿論、この酸素ガスの導入量が少な過ぎると、酸化チタン膜の形成が困難となるのであり、また酸素ガスの導入の目的は、20 sccmまでの導入量にて十分に達成され、それ以上の酸素ガスの導入は無意味となるのである。

【0017】そして、このようにして得られる、本発明に従う酸化チタンエレクトロクロミック薄膜において、最も良い特性を示すものでは、溶液中での可視光透過率が22%から92%まで変化する、極めて良い特性を示し、また、そのような薄膜の着色効率を測定すると、 $29 \text{ cm}^2/\text{C}$ なる値が得られ、それは、従来の酸化チタン膜に関する報告よりも、6倍程度も高い値を示しているのである。

【0018】因みに、図1では、本発明を実施することの出来るスパッタリング装置の概略図が示されているが、そこにおいて、2は、密閉された構造を有するスパッタリング室（スパッタリング系）であり、このスパッタリング室2に対して、スパッタ銃4及び基板支持用マニピレータ6がそれぞれ装備せしめられているのである。そして、スパッタ銃4の先端には、金属チタンから

なる板状のターゲット8が取り付けられるようになっており、また図示はされていないが、ターゲット8の背後のスパッタ銃本体内には、従来と同様に、マグネット（永久磁石）が配置されて、DC電源から供給される直流によって、従来と同様なDCマグネトロンスパッタリングが行なわれ得るようになってい

【0019】また、かかるスパッタリング室2内において、スパッタ銃4の先端のターゲット8に対して、所定距離を隔てて対向するように、酸化チタン薄膜が形成される基板10がマニピレータ6に支持され得るようになっており、また、そのような基板10の裏側には、水冷パイプ12を通じて冷却水が送り込まれて、温度コントローラによる制御の下に、基板10の温度が制御され、以て基板10上に形成される酸化チタン薄膜の結晶化を阻止して、アモルファス構造と為し得るようになっている。

【0020】さらに、スパッタリング室2は、真空ポンプ14にて、スパッタリング操作を為し得る程度の減圧下に維持され得るようになってい

一方、コンピュータによる制御の下、マスフローコントローラ16を通じて、アルゴンガスと酸素ガスの所定量が、スパッタリング室2内に導入され得るようになってい

【0021】従って、このような構成のスパッタリング装置において、本発明を実施するに際しては、真空ポンプ14にて、スパッタリング室2内の雰囲気

【0022】そして、このようにして形成された酸化チタン薄膜のエレクトロクロミック特性を利用して、ブラインドやカーテンの不要な、インテリジェントな窓材料の如きエレクトロクロミック材料を有利に得るために、前記基板10は、ガラス等の透明な材質のもの

【0023】【実施例】本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を、以下に示すこととするが、本発明が、そのような実施例の記載によって何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところ

ある。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記した発明の実施の形態における記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0024】実施例 1

図1に示されるスパッタリング装置と同様な構造の装置を用いて、反応性DCマグネトロンスパッタリング法によって、酸化チタン薄膜の成長を行なった。なお、基板(10)としては、透明導電膜であるITO膜をコーティングした(面抵抗 10Ω)、大きさ： $11\text{mm}\times 11\text{mm}\times 1\text{mm}$ のガラス板を用い、またターゲット(8)としては、直径： 50mm 、厚さ： 3mm の、純度： 99.9% の金属チタン板を使用した。また、スパッタ電源(DC電源)は、定電圧モードで駆動し、電流は 0.2A に固定した。更に、スパッタリング中は、基板ホルダー(マニピレータ6)を水冷し、温度が上がらないようにした。

【0025】そして、スパッタリング室(2)内に、アルゴンガスを、流量： $50\sim 250\text{scm}$ の割合で導入せしめ、スパッタリング室(2)内の実質的な全圧となるアルゴン分圧を $2\sim 12\text{Pa}$ に変化させる一方、酸素ガスの流量を $10\sim 20\text{scm}$ まで変化させて導入し、目的とする酸化チタン薄膜を、基板(10)としてのガラス板の透明導電膜(ITO膜)上に、約 $0.4\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚さで成膜した。なお、膜厚は、成長中において、水晶膜厚計でモニターし、成長後においては、触針式膜厚計により膜厚を測定して、成長条件の校正を行ない、所定の膜厚となるようにした。

【0026】かくして得られた、スパッタリング室(2)内に導入されるアルゴンガス流量や酸素ガス流量を種々に変化させて成膜された、ガラス板上の酸化チタン薄膜について、その構造をX線回折で調べた結果、何れの条件下で成長した膜にあっても、結晶化しておらず、アモルファス構造を有していることが確認された。これに対して、水冷パイプ(12)を通じての冷却水の供給を停止し、基板ホルダー(マニピレータ6)を冷却しなかった場合にあっては、生成した酸化チタン膜は、何れも、結晶化したものとなった。また、上記のアモルファス構造の膜の組成について、ラザフォード後方散乱法で調べた結果、チタンと酸素の比(原子比)は、酸素ガスの流量が $5\text{scm}\sim 20\text{scm}$ の範囲において、 $1:2.2$ となり、略 TiO_2 に近い組成が得られていることを確認した。

【0027】実施例 2

実施例1において各種の条件下で酸化チタン薄膜を成膜して得られた、各種のサンプルについて、サイクリック・ボルタンメトリーを用いて、そのエレクトロクロミック特性を調べた。電解液としては、 LiClO_4 をプロピレンカーボネイトで 1N に希釈したものを

対極としては、白金板を用いた。

【0028】そして、上記の種々の条件で成膜された酸化チタン膜のエレクトロクロミック特性を調べた結果、その特性は、スパッタリング室内に導入されるアルゴンガスの流量に大きく依存することが認められた。因みに、通常のスパッタリングにおいて、よく用いられているアルゴンガスの流量：50～100sccm程度で成膜された酸化チタン膜のエレクトロクロミック特性は、従来から報告されているものと同じく、余り良くないものであったが、それに対して、アルゴンガスの流量を上げて、高い圧力でスパッタリングを行なったもの程、良好なクロミック特性を示した。

【0029】因みに、図2には、アルゴンガスの流量を200sccm、酸素ガスの流量を10sccm、全圧：8Paの条件下において成長を行なった試料のサイクリック・ボルタンメトリーにおける電圧電流曲線（サイクリック・ボルタモグラム）と波長：620nmでの透過率の変化を示すものであるが、この図からも認められるように、電位を下げていくと、電流が流れ始め、それと同時に透過率が下がって濃い青色に着色し、これとは逆に電圧を上げていくと、透過率が上がり、透明な状態に戻って、良好なエレクトロクロミック特性を示すのである。

【0030】実施例 3

アルゴンガスの流量を200sccm、酸素ガスの流量を10sccmとし、全圧：8Paの条件下において、実施例1と同様に成膜を行なって得られた試料について、その着色時と消色時の光学透過スペクトルを溶液中で測定し、その結果を図3に示した。なお、着色時のスペクトルは、-1.9Vの電位を掛けて測定し、また消色時のスペクトルは、1Vの電位を掛けながら測定した。

【0031】かかる図3に示されるスペクトルから、可視光スペクトルを計算すると、それぞれ、22%～92%の範囲にあり、その間の任意の透過率にコントロールすることが出来るという、極めて良好な性能を有する膜*

*であることを認めた。なお、従来の報告では、スパッタリング法で作製された膜については、可視光透過率の変化が63%と75%程度であるとされていることを考えると、本発明に従って得られる酸化チタン薄膜が、それよりも、約3倍も大きな透過率変化を示すものであることは、驚くべきことである。

【0032】実施例 4

図2の波長：620nmにおける透過率から計算した光学密度を、注入した電荷量に対してプロットした結果を、図4に示した。この図4に示されるグラフにおける傾きが、着色効率となるのである。

【0033】そして、かかる図4に基づいて、その酸化チタン薄膜に対する着色効率を計算すると、 $29\text{ cm}^2/\text{C}$ となることが明らかとなった。なお、この値は、酸化タングステン(WO_3)膜の約 $60\text{ cm}^2/\text{C}$ という値に比べると、低いものであるが、従来の物理的手法で形成される酸化チタン薄膜について報告されている約 $5\text{ cm}^2/\text{C}$ に比べると、約6倍も大きく、実用的にも使用可能であることが認められるのである。

【0034】また、スパッタリング室(2)内への酸素ガス導入流量を10sccmに固定して、アルゴンガスの流量(全圧)を種々異ならしめ、実施例1と同様にして、反応性DCマグネトロンスパッタリング法にて、酸化チタン薄膜の成長を行なって得られた膜について、その着色効率を調べ、その結果を下記表1に示すが、かかる結果からも明らかなように、アルゴンガス流量(全圧)が、150sccm(5Pa)や200sccm(8Pa)の場合において、良好な着色効率を示し、エレクトロクロミック薄膜として、有用であることが認められたのに対して、50sccm(2Pa)、100sccm(4Pa)の場合や、250sccm(12Pa)の場合にあっては、着色効率が低下して、実用的にも使用可能な膜と言うことは、困難である。

【0035】

【表1】

アルゴンガス流量	全 圧	着色効率
50sccm	2Pa	$5\text{ cm}^2/\text{C}$
100sccm	4Pa	$10\text{ cm}^2/\text{C}$
150sccm	5Pa	$12\text{ cm}^2/\text{C}$
200sccm	8Pa	$29\text{ cm}^2/\text{C}$
250sccm	12Pa	$1\text{ cm}^2/\text{C}$

は、反応性DCマグネトロンスパッタリング法によって、金属チタンをターゲットとして、成膜することにより、赤外領域も含めて、優れた調光特性を示す、有用なアモルファス構造の酸化チタンエレクトロクロミック薄膜の作製を可能ならしめたものであり、また、そのような酸化チタンエレクトロクロミック薄膜を形成してなる材料、例えば窓材料等の製造を可能にするものである。そして、そのような本発明によれば、可視光透過率において、例えば22%~92%まで制御することが出来るという、極めて性能の良い膜を成膜することが出来るのである。

【0037】また、そのような特徴を有する、本発明に従って得られた酸化チタンエレクトロクロミック薄膜によれば、太陽エネルギーを、建物内部の冷房負荷や照明負荷が出来るだけ軽減され得るようにコントロールすることが可能となるのであり、以てコストを大幅に削減することが出来るという特徴を発揮するものである。また、酸化チタン膜は、種々の光学材料や湿式太陽電池の材料としても用いられており、これらと組み合わせるこ

とによって、従来にない、新たな機能を持った素子を作製し得る可能性も有しているのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う反応性DCマグネトロンスパッタリング法を実施することの出来るスパッタリング装置の一例を示す概略図である。

【図2】酸化チタン薄膜のサイクリック・ボルタモグラムと620nmにおける透過率の変化を示すグラフである。

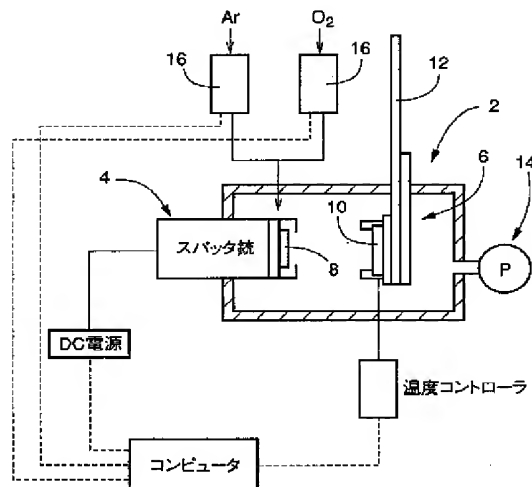
【図3】酸化チタン薄膜の溶液中での着色時と消色時の透過率を示すグラフである。

【図4】酸化チタン薄膜の光学濃度と注入電荷量との関係を示すグラフである。

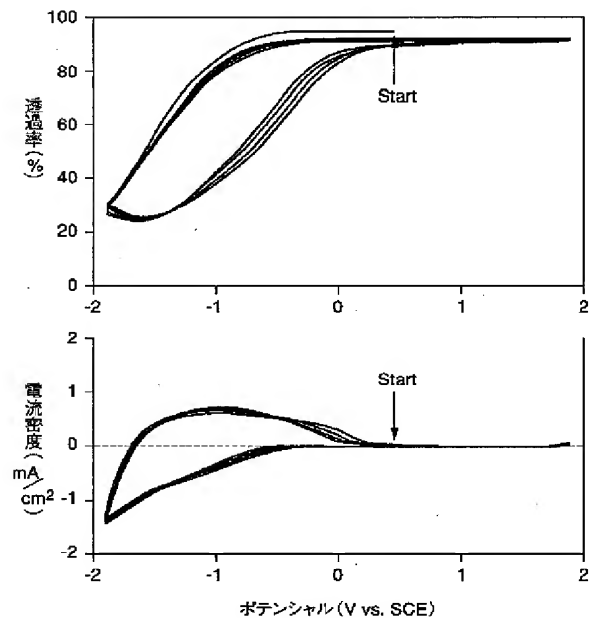
【符号の説明】

2	スパッタリング室	4	スパッタ銃
6	マニピレータ	8	ターゲット
10	基板	12	水冷パイプ
14	真空ポンプ	16	マスフローコントローラ

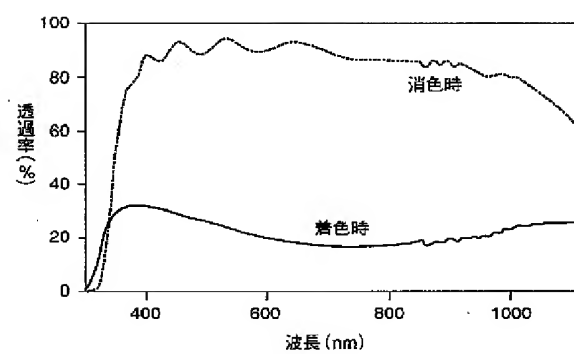
【図1】



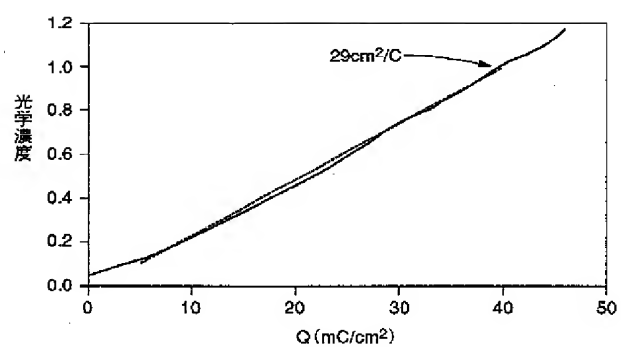
【図2】



【図3】



【図4】



PAT-NO: JP410148850A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10148850 A
TITLE: PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE
ELECTROCHROMIC THIN FILM
PUBN-DATE: June 2, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHIMURA, KAZUNORI	
MIKI, TAKESHI	
TANEMURA, SAKAE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP08320997
APPL-DATE: November 15, 1996

INT-CL (IPC): G02F001/15 , C09K009/00 ,
C23C014/08 , C23C014/34

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film showing large changes in transmittance during coloring and decolorizing and having high coloring efficiency by sputtering while controlling the flow amt. of argon gas into a sputtering system to

a specified range.

SOLUTION: After a sputtering chamber 2 is evacuated by a vacuum pump 14, argon is introduced into the sputtering chamber 2 at 120 to 230sccm flow rate by a mass flow controller 16 and oxygen gas is introduced generally by 5 to 20sccm to perform DC magnetron sputtering. Thereby, titanium atoms sputtered from a target 8 is oxidized to produce titanium oxide by the oxygen gas introduced into the sputtering chamber 2, and the oxide is deposited to form a titanium oxide thin film of specified thickness on the surface of a substrate 10 facing the target. Thereby, the obtd. film shows large changes in the transmittance during coloring and decolorizing and gives high coloring efficiency.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO